

DU GAZ PARFAIT MONOATOMIQUE AUX FLUIDES REELS ET AUX PHASES CONDENSEES

Ce chapitre pourrait s'appeler du **monde moléculaire** au **monde macroscopique**. En effet nous allons voir comment les propriétés macroscopiques d'un système (ici essentiellement un gaz parfait), telles que la température et la pression, sont reliées au comportement moyen des atomes ou des molécules qui constituent ce système.

I - LE GAZ PARFAIT ET HYPOTHESES STATISTIQUES

1.1 Le modèle du gaz parfait

Le modèle du gaz parfait est défini à partir de trois hypothèses : l'une concernant la géométrie des molécules, la deuxième l'interaction entre molécules et la troisième l'équilibre.

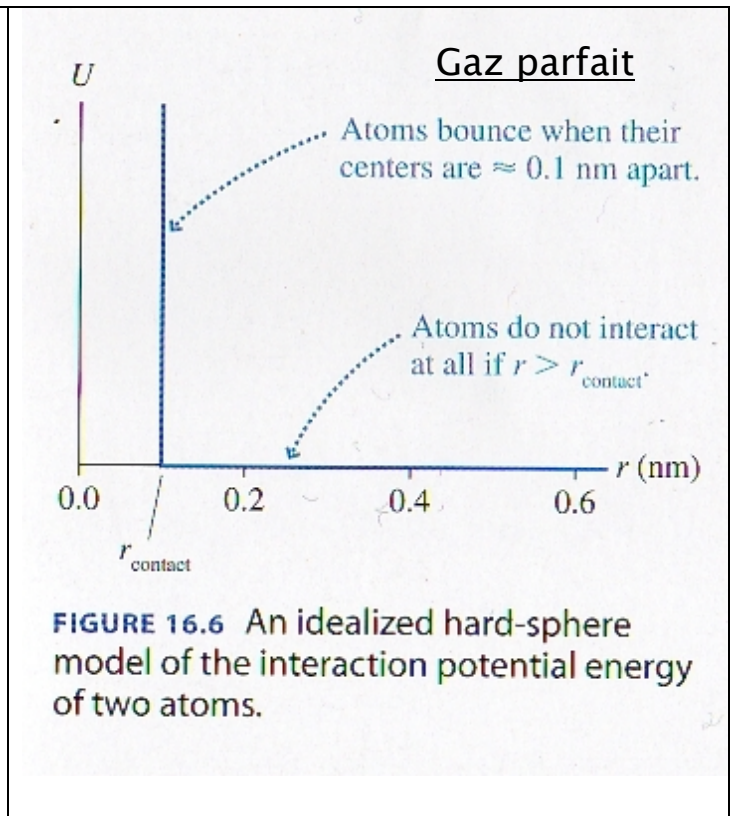
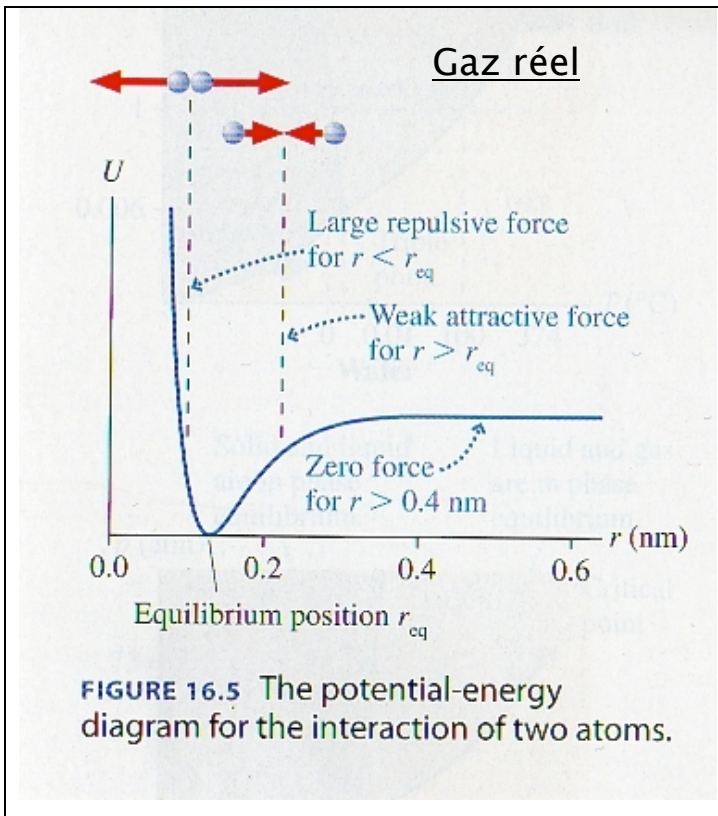
a) Molécules de dimension négligeable

Les molécules d'un gaz parfait sont supposées de **dimension négligeable devant la distance moyenne qui les sépare** ; il en résulte qu'un gaz réel se comporte comme un gaz parfait lorsqu'il est suffisamment dilué. Dans le cas d'un gaz parfait monoatomique (GPM), ces molécules peuvent être assimilées à des sphères dures de très faible diamètre. Lorsque le gaz parfait est diatomique (GPD) et plus largement polyatomique (GPP), la structure interne des molécules est plus complexe mais de diamètre très faible devant la distance moyenne entre deux molécules.

b) Interaction de courte portée

Les interactions entre molécules sont uniquement de **très courte portée**, ce qui réduit les interactions entre molécules du gaz parfait aux seules collisions entre elles (on a un modèle du type boule de billard). Une molécule va aussi subir des collisions au niveau de la paroi du récipient du gaz ce qui sera à l'origine de la pression du gaz (voir la suite). Les figures ci-dessous représentent la forme de l'énergie potentielle d'interaction entre deux molécules (voir cours de mécanique), pour un gaz réel et pour un gaz parfait.

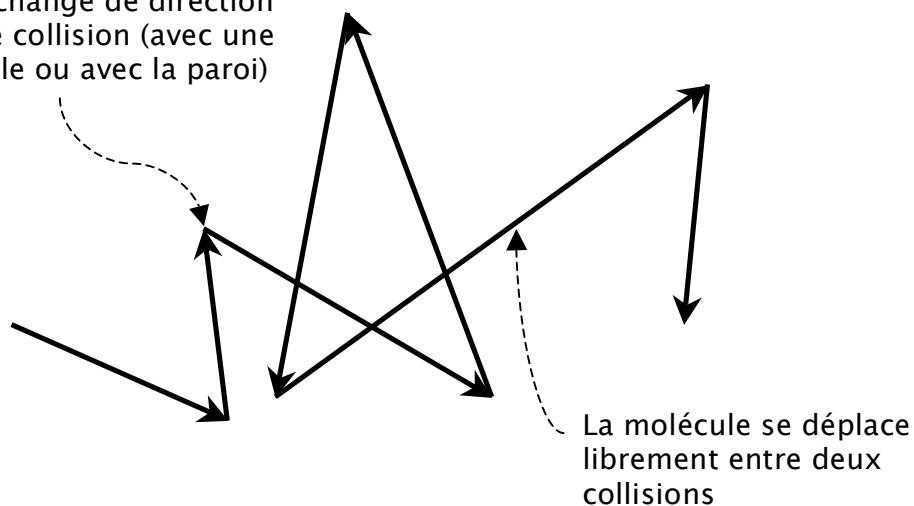
Pour simplifier l'analyse, on suppose en outre que **les collisions sont élastique** : après la collision, la molécule garde la même énergie cinétique qu'avant la collision. Cela signifie que la collision ne change pas la norme de la vitesse de la molécule mais seulement sa direction (la masse de la molécule restant constante en physique classique). Cette dernière hypothèse ne limite en rien la généralité du modèle, car le comportement statistique d'un système résultant d'un grand nombre de collisions entre molécules ne dépend pas de la nature précise de la collision.



c) Chaos moléculaire à l'équilibre

A l'équilibre (les paramètres physiques sont constants au cours du temps), les composantes des **vecteurs position** et des **vecteurs quantité de mouvement** des molécules, suivant trois directions orthogonales de l'espace, sont distribuées au **hasard** : c'est le **chaos moléculaire** caractéristique de l'équilibre. La trajectoire d'une molécule traduit une marche au hasard comme représentée par le schéma ci-dessous

La molécule change de direction après chaque collision (avec une autre molécule ou avec la paroi)



1.2 Caractéristiques (ou lois statistiques) du chaos moléculaire

Il faut à présent donner les caractéristiques essentielles du chaos moléculaire (c'est-à-dire de la marche au hasard des molécules) pour pouvoir aller plus loin dans la description du gaz. Ces caractéristiques sont de nature statistique.

Dans tout ce chapitre, sauf mention contraire, le **réceptif qui contient le gaz est au repos** dans un référentiel galiléen, il n'y pas de mouvement d'ensemble du gaz comme dans une tuyère par exemple (voir cours de thermodynamique de PT).

a) Homogénéité

De par les mouvements incessants des molécules ; le gaz est un système homogène. La densité de molécules $n^* = \frac{dN}{d\tau}$ (le nombre de molécules par unité de volume) est la même en tous point de l'espace. On peut donc, par intégration, l'écrire $\frac{N}{V}$ avec N le nombre total de molécules et V le volume du gaz (de son réceptif).

La densité moléculaire n^* est uniforme.

b) Isotropie

Toutes les directions de l'espace sont équiprobables. Il y a en moyenne autant de molécules qui se dirigent suivant x , que suivant y ou que suivant z . On peut aussi dire qu'une molécule a autant de chance de se diriger suivant x , que suivant y ou que suivant z .

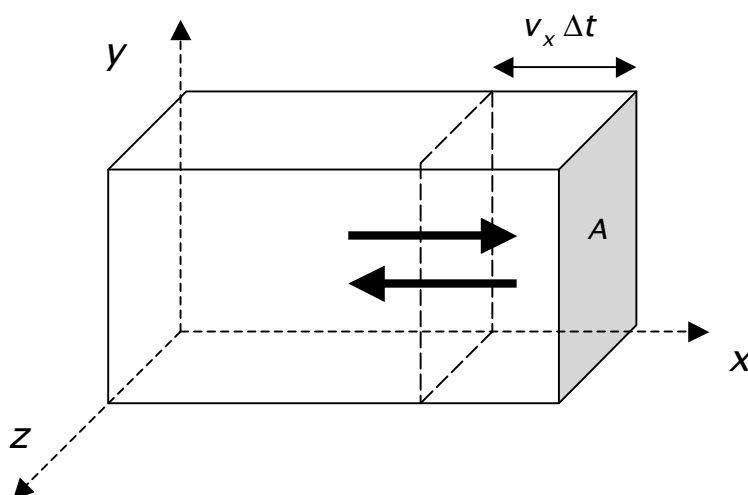
La distribution des vitesses est isotrope.

Cela signifie que la valeur moyenne du vecteur vitesse d'une molécule est nulle $\langle \vec{v} \rangle = 0$. C'est la traduction du fait que le gaz est macroscopiquement au repos.

II – INTERPRETATION CINETIQUE DE LA PRESSION ET DE LA TEMPERATURE

2.1 Pression cinétique

La pression qu'exerce un gaz sur les parois de l'enceinte qui le contient est due aux collisions entre des molécules du gaz et la paroi. La pression est une force par unité de surface, et d'après le principe fondamental de la dynamique, cette force est le taux de variation de la quantité de mouvement de la molécule de gaz qui rentre en collision avec la paroi.



Notre objectif est de déterminer la pression qu'exerce le gaz sur la paroi en fonction des grandeurs physiques caractéristiques du gaz. Pour cela nous allons considérer un modèle simple mais le résultat obtenu sera tout à fait général.

Soit un récipient rectangulaire de volume V contenant N molécules, chacune de masse m et de vitesse v_x . Nous regardons pour l'instant que les molécules se déplacent suivant l'axe x . Nous allons calculer la force exercée par les molécules sur le mur droit (en gris sur la figure), de surface A , perpendiculaire à l'axe x . Nous allons supposer de plus que les molécules ne se déplacent que suivant l'axe x .

Les molécules qui percutent le mur pendant l'intervalle de temps Δt sont celles qui sont à la distance $v_x \Delta t$ du mur. Le nombre de molécules qui percutent le mur vaut $\frac{N}{V}$ multiplié par $v_x \Delta t A$ et multiplié par $\frac{1}{2}$ car, en moyenne, seulement la moitié des molécules se dirige vers les x positifs (l'autre moitié se dirige vers les x négatifs).

Nombre de molécules qui frappent le mur pendant $\Delta t = \frac{1}{2} \frac{N}{V} v_x \Delta t A$.

La composante suivant x de la quantité de mouvement d'une molécule est mv_x avant la collision avec le mur et $-mv_x$ après. La variation globale de la quantité de mouvement est $2mv_x$. Pour l'ensemble des molécules, la variation totale de la quantité de mouvement Δp_x pendant Δt vaut

$$\Delta p_x = (2mv_x) \left(\frac{1}{2} \frac{N}{V} v_x \Delta t A \right).$$

L'amplitude (la norme) de la force exercée par le mur sur les molécules est $\frac{\Delta p_x}{\Delta t}$ d'après le principe fondamental de la dynamique (la variation de la quantité de mouvement est égale à la somme des forces subies). D'après la loi de l'action et de la réaction, $\frac{\Delta p_x}{\Delta t}$ correspond aussi à l'amplitude de la force exercée par les molécules sur le mur. Ainsi la pression exercée sur le mur vaut

$$P = \frac{F}{A} = \frac{1}{A} \frac{\Delta p_x}{\Delta t} = \frac{N}{V} m v_x^2 = n^* m v_x^2.$$

Les molécules qui se déplacent suivant x n'ont pas toute la même vitesse, il convient donc de remplacer v_x^2 par sa valeur moyenne $\langle v_x^2 \rangle$. De plus, nous n'avons regardé que les molécules se déplaçant suivant x mais il n'y a rien de spécial avec cette direction. On a par isotropie de l'espace $\langle v_x^2 \rangle = \langle v_y^2 \rangle = \langle v_z^2 \rangle$ et $\langle v^2 \rangle = \langle v_x^2 \rangle + \langle v_y^2 \rangle + \langle v_z^2 \rangle = 3 \langle v_x^2 \rangle$.

On obtient finalement comme expression de la pression $P = \frac{1}{3} n^* m \langle v^2 \rangle$. On voit donc que la grandeur qui va jouer un rôle important est $\langle v^2 \rangle$ ou plus précisément $v_{rms} = \sqrt{\langle v^2 \rangle}$, la vitesse quadratique moyenne (« root mean square » en anglais d'où l'indice *rms*). On retiendra :

$$P = \frac{1}{3} n^* m v_{rms}^2 \text{ avec } v_{rms} = \sqrt{\langle v^2 \rangle} = \text{la vitesse quadratique moyenne}$$

On est arrivé à un premier résultat important. On peut exprimer directement la pression, grandeur macroscopique, à partir du carré de la vitesse quadratique des molécules du gaz, grandeur microscopique liée à la nature atomique de la matière.

2.2 La température cinétique

La température n'est pas encore apparue car ce n'est pas une grandeur mécanique et pourtant augmenter la température revient à faire croître **l'agitation thermique**, c'est-à-dire l'énergie cinétique moyenne des molécules du gaz. On pose donc par définition de la température cinétique :

$$\langle e_c \rangle = \frac{1}{2} m v_{rms}^2 = \frac{3}{2} k_B T$$

T est la température cinétique en Kelvin (K) et s'identifie à la température absolue. $k_B = 1,38 \times 10^{-23} \text{ J.K}^{-1}$ est la constante de Boltzmann.

2.3 Equation d'état du gaz parfait

Une équation d'état, comme on l'a déjà vu, est une relation qui relie les paramètres macroscopiques du gaz.

Comme $P = \frac{1}{3} n^* m v_{rms}^2$ et $v_{rms}^2 = \frac{3}{m} k_B T$, on obtient :

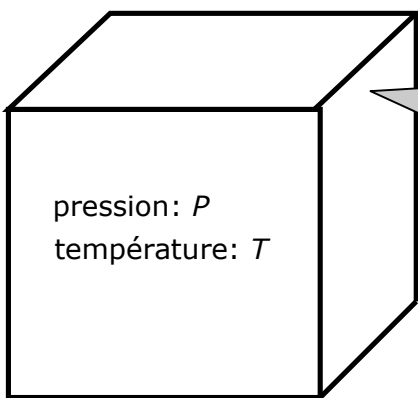
$$P = n^* k_B T \Rightarrow \text{en terme de molécules}$$

De plus $n^* = \frac{N}{V} = \frac{n N_A}{V}$ avec n le nombre de moles de gaz et N_A le nombre d'Avogadro. On passe ainsi à l'échelle macroscopique puisque l'on parle en nombre de moles et plus en nombre de molécules et $PV = n(N_A k_B)T$. On reconnaît la loi bien connu des gaz parfaits, en effet, si on pose $R = N_A k_B = 8,314 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$ la constante des gaz parfaits, on a :

$$PV = nRT \Rightarrow \text{en terme de moles}$$

A partir d'une étude de la matière à l'échelle des molécules, on a réussi à retrouver et à interpréter la loi expérimentale des gaz parfait. Cette démarche, qui a été initiée pour la première fois à la fin du 19^{ème} siècle par Maxwell et Boltzmann, a permis de donner une assise solide à la structure atomique de la matière. De plus cette démarche qui utilise les lois de la mécanique et des concepts statistiques (étant donné le grand nombre de molécules mises en jeu, de l'ordre du nombre d'Avogadro) est à l'origine de la physique statistique fondée par Boltzmann.

Echelle macroscopique : une enceinte qui contient un gaz



Echelle moléculaire : N molécule de gaz avec une densité N/V

Energie cinétique moyenne d'une molécule:

$$\langle e_c \rangle = \frac{1}{2} m v_{rms}^2 = \frac{3}{2} k_B T$$

$$P = \frac{2}{3} \frac{N}{V} \langle e_c \rangle$$

$$T = \frac{2}{3 k_B} \langle e_c \rangle$$

III - L'ENERGIE INTERNE

3.1 Energie cinétique, potentielle, totale et interne

a) Energie cinétique

Dans le cas le plus général, un gaz, en équilibre thermique dans une enceinte, peut avoir un mouvement d'ensemble (si l'enceinte est en mouvement). L'énergie cinétique du gaz, dans un référentiel galiléen, est donc la somme de deux termes :

$$E_c = \underbrace{\frac{1}{2} (Nm) v_{cm}^2}_{E_{c,e}} + \underbrace{\sum_i \frac{1}{2} m v_i^2}_{E_{c,l}}$$

macroscopique moléculaire

→ $E_{c,e} = \frac{1}{2}(Nm)v_{cm}^2$ est l'énergie cinétique du centre de masse du gaz, v_{cm} est la vitesse du centre de masse et Nm la masse totale du gaz. Il s'agit de l'énergie cinétique liée au mouvement d'ensemble du gaz. C'est une énergie cinétique d'origine **macroscopique**.

→ $E_{c,i} = \sum_i \frac{1}{2}mv_i^2$ est l'énergie cinétique interne du gaz due à l'agitation thermique des molécules qui ont un mouvement erratique. Il s'agit d'une énergie cinétique d'origine **moléculaire**.

b) Energie potentielle

L'énergie potentielle du gaz peut aussi être écrite comme la somme deux termes :

$$E_c = \underbrace{E_{p,e}}_{\text{extérieur}} + \underbrace{E_{p,i}}_{\text{intérieur}}$$

→ $E_{p,e}$ est l'énergie potentielle due à un champ de forces **extérieures** conservatives, telles les forces de pesanteur, qui interagiraient avec le gaz.

→ $E_{p,i}$ est l'énergie potentielle dite **intérieure**. En effet, les différentes molécules sont en interactions entre elles (interaction d'origine électrostatique en général). Cette énergie potentielle est d'origine microscopique.

c) Energie totale et énergie interne

L'énergie totale E d'un système est la somme de son énergie cinétique et de son énergie potentielle, on peut donc écrire pour le gaz :

$$E = \underbrace{(E_{p,e} + E_{c,e})}_{E_m} + \underbrace{(E_{p,i} + E_{c,i})}_{U}$$

On constate que l'énergie totale fait apparaître deux termes:

→ $E_m = E_{p,e} + E_{c,e}$ qui est l'énergie mécanique du système comme on l'a défini dans le cours de mécanique. Elle est d'origine macroscopique.

→ $U = E_{p,i} + E_{c,i}$ qui est l'**énergie interne** du système. Elle est d'origine moléculaire.

Nous verrons comment l'énergie interne est liée à la notion de chaleur dans le cours sur le premier principe de la thermodynamique. Retenons le concept d'énergie interne :

$$U = E_{p,i} + E_{c,i}$$

On peut confondre l'énergie totale E et l'énergie interne U uniquement si le gaz est au repos dans son ensemble (macroscopiquement) et si l'on néglige les forces extérieures (de pesanteur par exemple).

3.2 Energie interne d'un gaz parfait monoatomique

Pour un GPM, on a supposé l'absence d'interaction entre les molécules donc $E_{p,i} = 0$, ainsi

$U_{\text{GPM}} = E_{c,i}$. On a vu que pour un GPM, les molécules (ponctuelles) ont une énergie cinétique moyenne

telle que $\langle e_c \rangle = \frac{1}{2} m v_{rms}^2 = \frac{3}{2} k_B T$. Il suffit de sommer ces énergies pour exprimer l'énergie cinétique

interne du gaz :

$$U_{\text{GPM}} = N \langle e_c \rangle = \frac{3}{2} N k_B T$$

En utilisant $N = nN_A$ et $R = N_A k_B$, on obtient :

$$U_{\text{GPM}} = \frac{3}{2} nRT$$

On peut relever la propriété fondamentale suivante (**à connaître parfaitement**) :

L'énergie interne d'un GPM, fonction d'état, ne dépend que de la seule variable d'état **température**.

On peut aussi exprimer l'énergie interne molaire $U_m = \frac{U}{n} = \frac{3}{2} RT$ qui s'exprime en J.mol^{-1} .

Remarque : quantum d'énergie, théorème d'équipartition

Les molécules d'un GPM, n'ayant pas de structure interne, possèdent trois degrés de liberté de translation selon les trois directions de l'espace. On peut écrire :

$$\langle e_c \rangle = \frac{1}{2} m v_{rms}^2 = \frac{3}{2} k_B T = \frac{1}{2} m \langle v_x^2 \rangle + \frac{1}{2} m \langle v_y^2 \rangle + \frac{1}{2} m \langle v_z^2 \rangle = 3 \times \frac{1}{2} k_B T$$

On constate que l'énergie cinétique se répartit de façon égale selon les trois degrés de liberté et que, à chaque degré de liberté, correspond un quantum d'énergie $\frac{1}{2} k_B T$. Cette propriété rencontrée dans un cas particulier se généralise sous le nom du théorème de **l'équipartition de l'énergie**.

3.3 Gaz parfait polyatomique GPP

Contrairement aux GPM, les GPP possèdent des degrés de liberté interne, ils peuvent présenter des mouvements de vibration, de rotation. Il s'agit de **mouvements propres**.

Ces mouvements propres ne vont pas perturber le mouvement de translation de l'ensemble de la molécule, le calcul de pression cinétique reste valable :

$$P = \frac{1}{3} n^* m v_{rms}^2 \text{ et } v_{rms} = \sqrt{\frac{3k_B T}{m}} = \sqrt{\frac{3RT}{M}}.$$

L'équation des gaz parfaits obtenue pour un GPM est donc encore valable :

Tout gaz parfait, quelle que soit son atomicité vérifie l'équation d'état $PV = nRT$.

Un GPP étant toujours parfait, il n'y a pas d'énergie potentielle d'interaction entre les molécules $E_{p,i} = 0$. Par contre l'énergie interne va être modifiée par l'apparition de nouveaux termes dans $E_{c,i}$. Etant donné l'existence de mouvements internes, $E_{c,i}$ ne s'identifie plus uniquement à l'énergie cinétique interne lié au mouvement de translation. Il n'est pas question de calculer $E_{c,i}$ dans le cadre de notre programme, on écrira donc de façon générale :

$$U_{GPP} = \frac{3}{2} nRT + U_{propre}(T)$$

On admettra que le terme supplémentaire dans l'énergie interne n'est fonction que de la température et on retiendra une propriété essentielle des gaz parfaits connue historiquement sous le nom de la première loi de Joule :

Pour tout gaz parfait, quelle que soit son atomicité, son énergie interne ne dépend que de la température, $U = U(T)$.

IV - CAPACITE THERMIQUE A VOLUME CONSTANT

4.1 Capacité thermique d'un fluide quelconque

L'équation d'état d'un gaz parfait $PV = nRT$ nous indique que ce dernier gaz peut être décrit par deux paramètres d'état P, V ou T, V ou P, T . En effet, si je connais deux paramètres d'état, le troisième est donné par l'équation d'état.

De façon plus générale, un fluide monophasé est aussi décrit par l'un des trois couples : P, V ou T, V ou P, T . En particulier, l'énergie interne U dépend aussi de l'un de ces trois couples. On choisit habituellement le couple T, V , donc $U = U(T, V)$.

Une petite variation d'énergie interne (variation infinitésimale ou élémentaire) dU peut s'écrire :

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T dV + \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V dT$$

$\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T$ signifie que l'on dérive U par rapport à la variable V en laissant fixe la variable T , il s'agit d'une dérivée partielle en mathématiques. Par définition, on a :

$$C_V \equiv \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V = \text{capacité thermique à volume constant}$$

Il s'agit d'une grandeur extensive qui s'exprime en J.K^{-1} . Cette grandeur correspond à l'énergie qu'il faut fournir au fluide (à volume constant) pour augmenter sa température de 1 K. On peut aussi définir des capacités thermiques ramenées à l'unité de matière pour avoir des grandeurs intensives :

$$C_{V,\text{mol}} \equiv \frac{C_V}{n} = \text{capacité thermique molaire à volume constant (en } \text{J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}\text{)}$$

$$C_{V,\text{mas}} \equiv \frac{C_V}{m} = \frac{C_{V,\text{mol}}}{M} = \text{capacité thermique massique à volume constant (en } \text{J.K}^{-1}.\text{kg}^{-1}\text{)}$$

4.2 Capacité thermique d'un GPM

Pour un GPM, U ne dépend que de la température, donc $dU = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT = C_V dT$ et comme

$U = \frac{3}{2}nRT$, alors $C_V = \frac{3}{2}nR$. On remarque que pour un GPM, C_V est indépendant de la température,

ce n'est plus vrai pour un GPP (voir la suite).

Nous aboutissons au modèle thermodynamique du gaz parfait (qu'il faut parfaitement maîtriser):

$$\text{Gaz Parfait Monoatomique} \begin{cases} PV = nRT \\ dU = C_V(T)dT \\ C_V = \frac{3}{2}nR \quad \left(C_{V,\text{mol}} = \frac{3}{2}R \right) \end{cases}$$

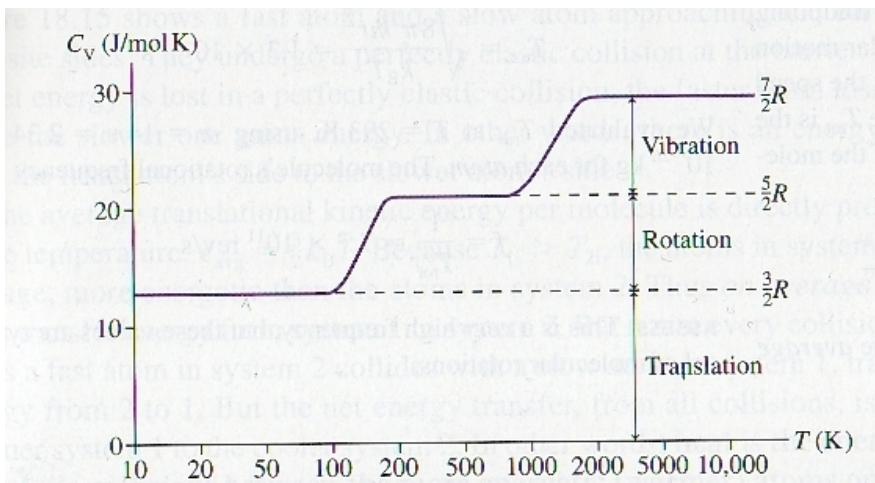
4.3 Capacité thermique d'un GPP

Pour un GPP, U ne dépend encore que de la température, donc $dU = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT = C_V(T)dT$. Par contre

$U = \frac{3}{2}nRT + U_{\text{propre}}(T)$ donc $C_V(T) \geq \frac{3}{2}nR$ et dépend de la température car $U_{\text{propre}}(T)$ dépend de la température.

Nous allons regarder un cas simple, un gaz de dihydrogène H_2 , soit un gaz parfait diatomique.

La courbe ci-contre représente la variation de la capacité thermique molaire en fonction de la température obtenue de façon expérimentale.



$$C_{V,\text{mol}} = \frac{3}{2}R \text{ pour } T \leq 100 \text{ K environ.}$$

$$C_{V,\text{mol}} = \frac{5}{2}R \text{ pour } 100 \text{ K} \leq T \leq 1000 \text{ K environ.}$$

$$C_{V,\text{mol}} = \frac{7}{2}R \text{ pour } T \geq 1000 \text{ K environ.}$$

• Cela signifie que pour les très basses températures, l'énergie interne n'est due qu'aux **mouvements de translation** du centre de masse de la molécule. Les mouvements propres n'apparaissent qu'à partir de certaines températures limites. En effet, il faut suffisamment d'énergie pour mettre en oeuvre les mouvements propres

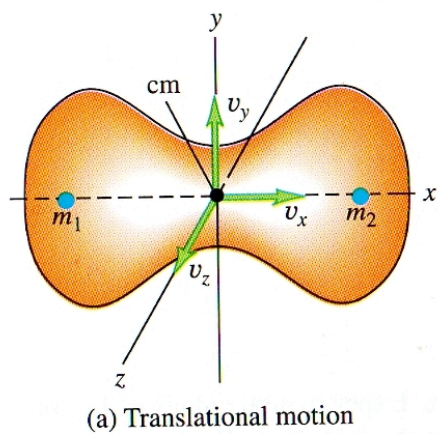
• Dans le domaine de températures usuelles $100 \text{ K} \leq T \leq 1000 \text{ K}$, pour les molécules diatomiques (H_2, N_2, O_2), il y a cinq degrés de liberté, trois de translation et **deux de rotations**.

Comme on peut associer à chaque degré de liberté une énergie molaire de $\frac{1}{2}RT$, on a $U_m = 5 \left(\frac{1}{2}RT \right)$

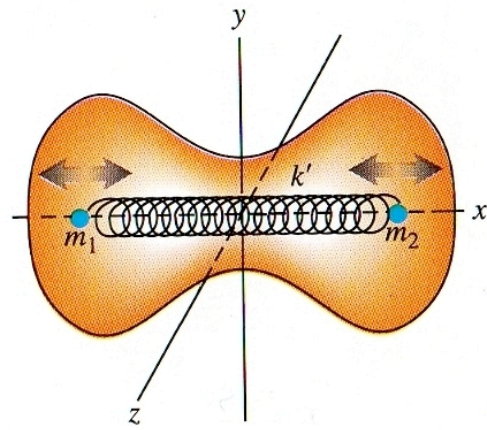
et $C_{V,\text{mol}} = \frac{5}{2}R$.

• Ce n'est qu'aux hautes températures qu'apparaissent **deux nouveaux degrés de liberté de vibration** et $C_{V,\text{mol}} = \frac{7}{2}R$.

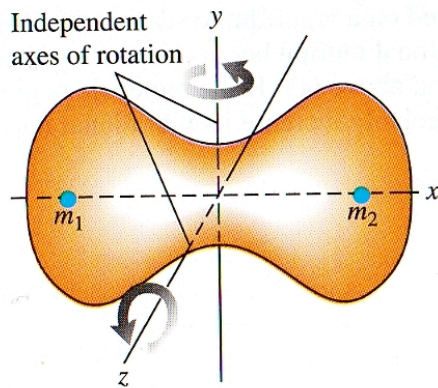
Seule la physique quantique permet de comprendre exactement d'où proviennent les 4 degrés de liberté propre supplémentaire de la molécule. Une image classique d'une molécule diatomique (deux sphères reliées par un ressort) donne cependant une image simple de l'origine de ces degrés de liberté supplémentaire comme cela est illustré sur la figure ci-dessous.



(a) Translational motion



(c) Vibrational motion



(b) Rotational motion

18.15 A diatomic molecule. Almost all the mass of each atom is in its tiny nucleus. (a) The center of mass has three independent velocity components. (b) The molecule has two independent axes of rotation through its center of mass. (c) The atoms and “spring” have additional kinetic and potential energies of vibration.

V - LES GAZ REELS ET PHASE CONDENSEE

5.1 Le modèle de Van der Waals du gaz réel

Le « gaz parfait » n'est qu'un modèle. Un gaz réel s'approche du modèle de gaz parfait lorsque celui-ci devient très dilué, c'est-à-dire lorsque le nombre de molécules par unité de volume du gaz devient faible. En d'autres termes un gaz réel s'approche d'un gaz parfait aux faibles pressions. En effet, dans ce cas, les molécules du gaz étant très éloignées les unes des autres (par rapport à leur propre dimension, leur interaction devient négligeable.

Pour décrire un gaz réel, il n'y pas un modèle unique et satisfaisant. Parmi les nombreux modèles proposés, il existe un modèle simple et célèbre, celui de **Van der Waals** (VDW). Ce dernier a proposé l'équation d'état suivante pour décrire un gaz réel :

$$\left(P + \frac{n^2 a}{V^2} \right) (V - nb) = nRT$$

On voit l'introduction de deux constantes a et b dont on va expliquer le sens physique.

- Le covolume b

Si $a = 0$, on a $V = \frac{nRT}{P} + nb$. On constate un terme supplémentaire par rapport à la loi des gaz parfaits, nb qui représente le volume occupé par n moles de gaz. Ainsi une molécule de gaz est

assimilable, dans ce modèle, à une sphère dure de rayon r défini par $b = \frac{4}{3}\pi r^3 N_A$. Dans un volume V , une molécule de gaz n'a pas un volume disponible V mais $V - nb$ du fait de la présence des autres molécules.

- La pression moléculaire ou interne

Si $b = 0$, on a $P = \frac{nRT}{V} + \left(-\frac{n^2 a}{V^2}\right)$. On constate un terme supplémentaire de pression par rapport à la

loi des gaz parfaits $P_m = -\frac{n^2 a}{V^2}$. Ce terme traduit les **interactions entre les molécules**. Le fluide

exerce une pression cinétique $P_c = \frac{nRT}{V}$ sur une paroi dirigée vers l'extérieur. La pression

moléculaire est dirigée vers l'intérieur, ce qui diminue la pression mesurée. D'un point de vue moléculaire (microscopique), on a des forces attractives entre molécules (d'origine électrostatique), on parle de forces de Van Der Waals.

5.2 Coefficient de dilatation isobare

Pour décrire un fluide, on a déjà introduit le coefficient de compressibilité isotherme $\chi_T = -\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T$.

Il existe un autre coefficient pour décrire un fluide ou une phase (ou état) condensée, le coefficient de dilatation isobare :

$$\alpha \equiv \frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = \text{coefficient de dilatation isobare}$$

Il s'agit d'une grandeur définie localement. Elle traduit l'aptitude d'un fluide ou d'une phase condensée à augmenter de volume quand la température augmente. Ce coefficient est donc toujours positif.

5.3 Modèle simple d'une phase condensée : équation d'état

Une phase condensée regroupe aussi bien un liquide (fluide très peu compressible) qu'un solide (quasi incompressible). On peut considérer que pour une phase condensée, une variation de pression n'a aucune influence sur la variation de volume. Il en est de même pour la température. On peut donc dire :

$$\alpha \approx 0 \text{ et } \chi_T \approx 0 \text{ pour une phase condensée}$$

Bien sûr, il s'agit d'un modèle idéal. Si on augmente suffisamment la pression, on peut comprimer de l'eau par exemple. De même, vous avez tous observé la dilatation d'un métal lorsqu'on augmente sa température.

Dans le cadre de ce modèle idéal d'une phase condensée, on peut dire que son volume reste constant quelle que soient sa température et sa pression. On aura donc l'équation d'état très simple suivante :

$$\text{Equation d'état d'une phase condensée: } V = \text{constant}$$

On parle de phase condensée **incompressible** et **indilatable**.

5.4 Energie interne d'une phase condensée

On a déjà étudié que, dans le cas général, l'énergie interne dépend de deux paramètres $U = U(V, T)$.

Une variation infinitésimale (petite) d'énergie interne s'écrit alors $dU = \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T dV + \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT$. Pour

une phase condensée, on a $V = \text{constant}$ donc :

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT = C_V dT = mC_{V,\text{mas}} dT = nC_{V,\text{mol}} dT$$

On obtient une expression (macroscopique) identiquement formelle à celle des gaz parfaits. Il faut noter cependant que la réalité microscopique est totalement différente. Dans une phase condensée, il existe de très fortes interactions entre les atomes constitutifs de cette phase. Dans un gaz parfait, il n'y a pas d'interaction entre les molécules.

De plus les valeurs numériques des capacités thermiques sont très différentes pour une phase condensée et un gaz parfait. Pour la plupart des métaux, au dessus de 200 K environ (et en dessous des températures de fusion), on a $C_{V,m} \approx 25 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1} = \text{constante}$. Quand la température tend vers zéro, $C_{V,m} \rightarrow 0 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$.